

مدلسازی کوره تبدیل گاز H₂S به SO₂ در واحد کلاوس با استفاده از روش تجربی وسترن

شیما ابراهیم‌زاده رجایی، روئین حلاج*

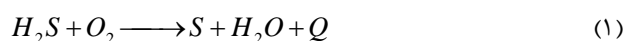
تهران، دانشگاه صنعتی امیر کبیر، دانشکده مهندسی شیمی

پیام‌نگار: halladj@aut.ac.ir

چکیده

در گاز استحصال‌ی از منابع نفت، گاز و صنایع پتروشیمی مقدار زیادی گاز سولفید هیدروژن وجود دارد. محتویات سولفید هیدروژن جریان گاز طبیعی به دلیل اینکه خورنده می‌باشد و به تجهیزات خطوط انتقال آسیب می‌رساند و همچنین تخریب‌کننده کاتالیست هستند باید جداسازی شوند. سولفید هیدروژن گاز آلاینده محیط زیست بوده و در صورتی که از گاز طبیعی حاوی سولفید هیدروژن، در فرایند احتراق استفاده شود، گاز دی اکسید گوگرد تولید می‌شود که به محیط زیست آسیب می‌رساند. یکی از فرایندهای مورد استفاده در حذف سولفید هیدروژن از گاز که منجر به تولید گوگرد می‌گردد، فرایند کلاوس می‌باشد. در این مقاله، ابتدا به مدلسازی کوره واکنش کلاوس با توجه به ترکیبات موجود در گاز اسیدی پالایشگاه تهران با استفاده از روابط تجربی^۱ وسترن پرداخته می‌شود و سپس نتایج حاصله با نتایج حاصل از نرم‌افزار Sulsim که یک نرم‌افزار متداول جهت شبیه‌سازی این گونه واحدهاست مقایسه می‌گردد. مقایسه نتایج نشان می‌دهد که در محدوده قابل قبول می‌توان از این مدلسازی به جای نرم‌افزار Sulsim که یک نرم‌افزار گران‌قیمت است، استفاده نمود.

کلمات کلیدی: بازیافت گوگرد، فرایند کلاوس، کوره واکنش، واکنش تعادلی، روابط تجربی وسترن

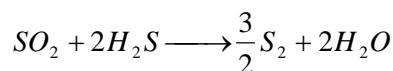


۱- مقدمه

این واکنش به شدت گرمازا است و کنترل کردن آن مشکل بوده و کارایی واحد بازیافت گوگرد را کاهش می‌دهد و برای فرایندهایی که غلظت سولفید هیدروژن بیش از ۱۰ درصد خوراک باشد عملی نمی‌باشد [۱]. برای رفع این مشکل روش اصلاح شده کلاوس در سال ۱۹۳۶ گسترش یافت که در این فرایند ابتدا ۱/۳ جریان سولفید

فرایندی که امروزه تحت عنوان کلاوس از آن استفاده می‌شود، اصلاح شده روشی است که برای اولین بار در سال ۱۸۸۳ میلادی پیشنهاد گردیده است که طی این فرایند سولفید هیدروژن در بستری از کاتالیست با اکسیژن هوا واکنش داده و آب و گوگرد تولید می‌کند.

1. empirical

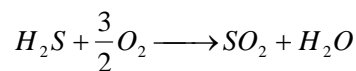


$$\Delta H^0 = -93 \text{ kJ/kgmol} \quad (3)$$

$$T = 170^\circ C - 370^\circ C$$

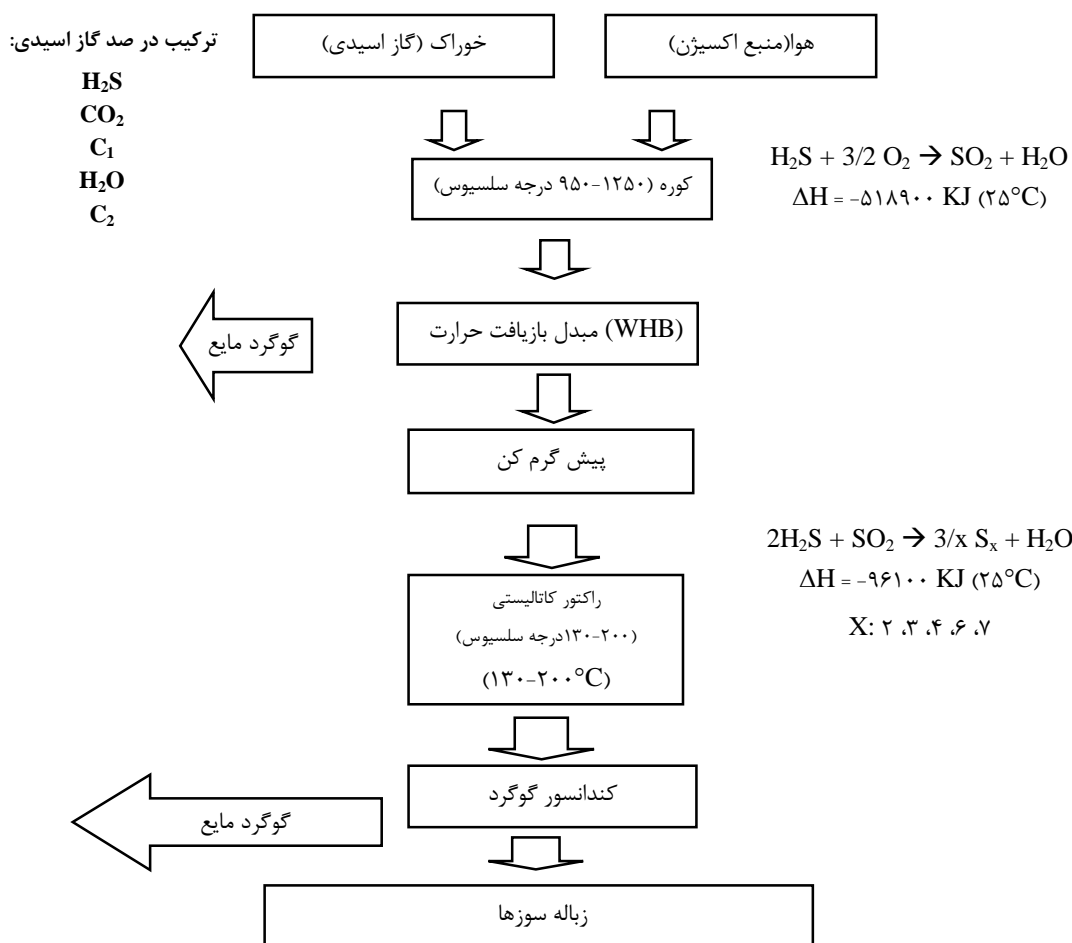
جهت درک بهتر فرایند، الگوریتم آن در شکل (۱) و PFD واحد در شکل (۲) نشان داده شده است.

هیدروژن در جریان گاز اسیدی، به همراه ۱۰٪ هیدروکربن‌های موجود و دیگر مواد قابل احتراق وارد کوره می‌شوند و پس از انجام واکنشی شدیداً گرمازا و از نوع احتراق دی اکسید سولفور^۱ و بخار آب تولید می‌شود. بعد از این مرحله دی اکسید سولفور تولیدی با ۲/۳ سولفید هیدروژن باقی‌مانده، روی بستر کاتالیست در داخل راکتور واکنش داده و تولید آب و گوگرد می‌نماید [۲].



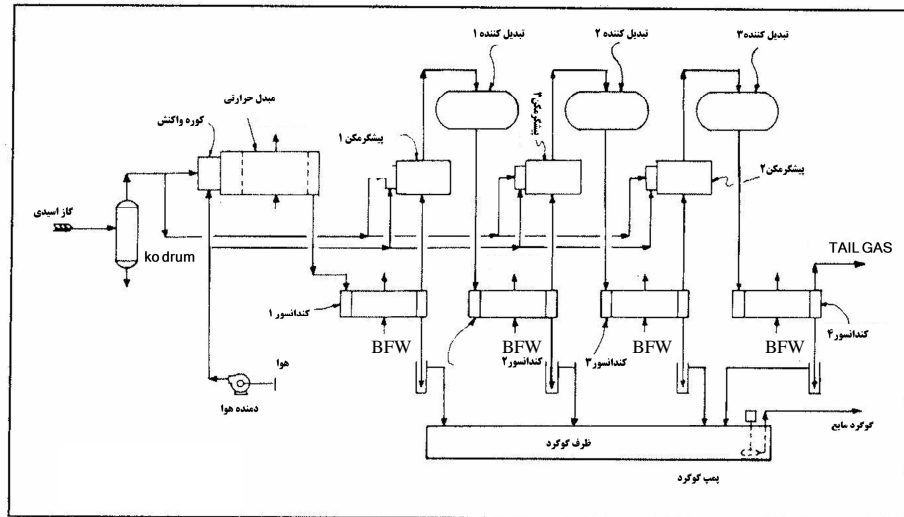
$$\Delta H^0 = -520 \text{ kJ/kgmol} \quad (2)$$

$$T = 225^\circ C - 1200^\circ C$$



شکل ۱- الگوریتم فرایند کلوس

1. SO₂



شکل ۲- فرایند کلاوس [۲]

آرایش‌های زنجیره‌ای فرایند شامل کوره واکنش، کندانسور، بازیافت‌کننده گرما و تبدیل‌کننده می‌باشد و تفاوت میان آرایش‌های مختلف در روش‌های نقل و انتقال جریان، خوراک فرایند می‌باشد. آرایش‌های مختلف فرایند کلاوس به صورت زیر است:

الف) آرایش با جریان جانبی^۱

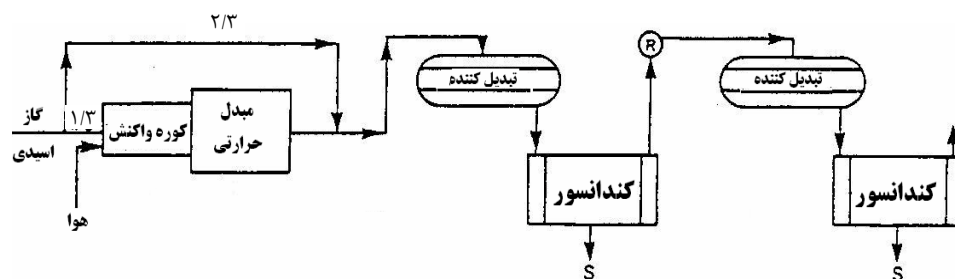
در این آرایش $1/3$ گاز اسیدی از میان کوره واکنش و مبدل بازیافت حرارت می‌گذرد و باقی مانده گاز اسیدی با گازهای خروجی از مبدل مخلوط می‌شود، در این نوع آرایش مقدار گوگرد تولیدی در کوره ناچیز است [۱].

گاز اسیدی که خوراک واحد کلاوس می‌باشد در میدان‌های گازی پالایشگاه‌ها و یا در سرچاه تولید می‌شود که آنالیز آنها به صورت زیر می‌باشد:

- گاز اسیدی سرچاهی که تقریباً شامل سه تا پنج درصد مولی هیدروکربن می‌باشد.
- گاز اسیدی پالایشگاهی با تقریباً ۷ درصد مولی هیدروکربن و یک درصد مولی مرکاپتان.
- گاز طبیعی ترش که دارای درصدهای متفاوتی از گاز اسیدی است.

۲- آرایش‌های مختلف فرایند اصلاح شده کلاوس

فرایند اصلاح شده کلاوس دارای آرایش‌های مختلف می‌باشد. انواع

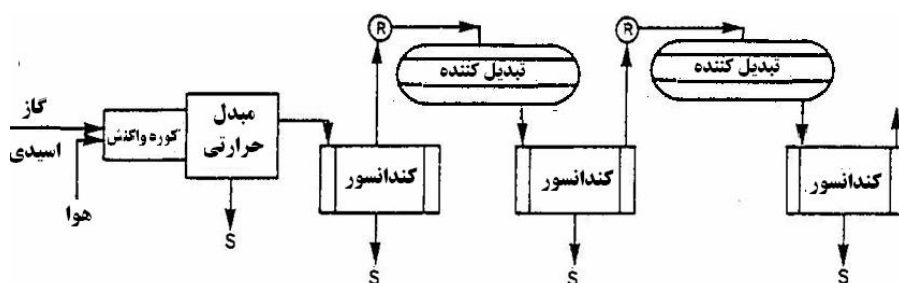


شکل ۳- آرایش با جریان جانبی [۱]

1. Split Flow

ب) آرایش فاقد جریان جانبی^۱

در این نوع آرایش تمام گاز اسیدی از میان کوره واکنش و مبدل بازیافت حرارت عبور می‌نماید و جریان کنارگذر^۲ در اطراف کوره وجود ندارد. در این آرایش میزان قابل توجهی گوگرد در کوره تولید می‌شود. شکل (۴) آرایش فاقد جریان جانبی^۳ در فرایند اصلاح شده کلاوس را نشان می‌دهد. در این مقاله، آرایش کوره با این آرایش در نظر گرفته شده است.

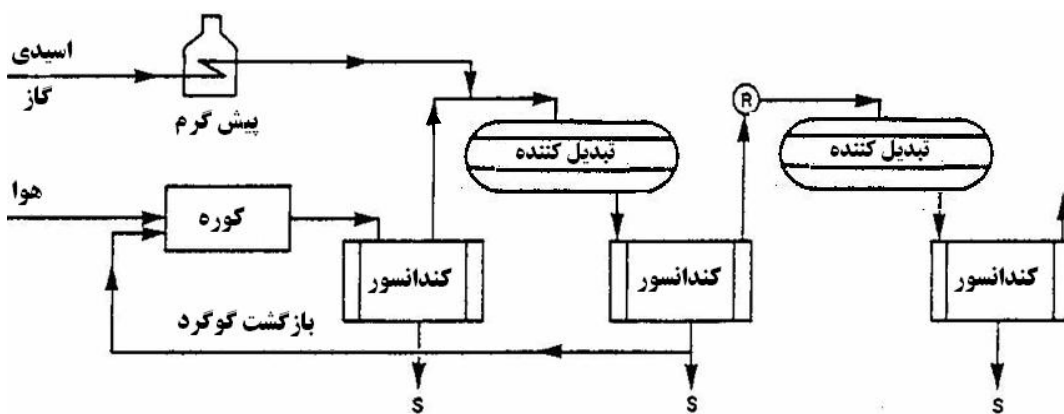


شکل ۴- آرایش فاقد جریان جانبی [۱]

ج) آرایش همراه با جریان بازگشتی گوگرد^۴

در این نوع آرایش گازهای اسیدی از میان کوره عبور نکرده و به جای آن گوگرد در کوره سوخته می‌شود و به دی اکسید گوگرد تبدیل می‌شود و سپس به تبدیل کننده اول می‌رود که در آنجا با گاز اسیدی که دارای غلظت کمی سولفید هیدروژن می‌باشد، مخلوط می‌شود. شکل (۵) این نوع آرایش را نشان می‌دهد [۱].

جدول (۱) راهنمایی برای کاربردهای ممکن آرایش‌های مذکور است.



شکل ۵- آرایش همراه با جریان بازگشتی گوگرد [۱]

جدول ۱- کاربرد آرایش‌های مختلف بر حسب غلظت H₂S در خوراک [۲]

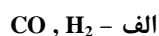
H ₂ S غلظت در گاز اسیدی Mol%	پیشنهاد آرایش‌های کلاوس
۵۵-۱۰۰	آرایش فاقد جریان جانبی
۳۰-۵۵	آرایش فاقد جریان جانبی - آرایش فاقد جریان جانبی با هوای پیش گرم شده
۱۵-۳۰	آرایش فاقد جریان جانبی به همراه خوراک و هوای پیش گرم شده / آرایش با جریان جانبی
۱۰-۱۵	آرایش با جریان جانبی به همراه خوراک و هوای پیش گرم شده
۵-۱۰	آرایش با جریان جانبی به همراه خوراک و هوای پیش گرم شده یا اضافه کردن سوخت
<۵	آرایش همراه با جریان بازگشتی گوگرد یا دیگر فرایندهای بازیافت گوگرد

۴- واکنش‌های اصلی کوره واکنش

واکنش‌های اصلی که در کوره اتفاق می‌افتد توسط پاسکال^۱ در سال ۱۹۷۹ طبق جدول (۲) گزارش شده است. محقق دیگری به نام هین^۲ در سال ۱۹۷۲ گزارش کرد که واکنش‌های درون کوره کلاوس به دلیل وجود رادیکال‌ها بسیار پیچیده‌تر می‌باشند هرچند که همان واکنش‌های موجود در جدول (۲) به منظور طراحی کافی می‌باشند. لیست واکنش‌های اصلی که در کوره واکنش اتفاق می‌افتد در جدول (۲) مشاهده می‌شود [۴].

۵- واکنش‌های جانبی

علاوه بر واکنش‌های اصلی ذکر شده، واکنش‌های جانبی نیز در کوره صورت می‌گیرد که منجر به تشکیل CO, CS_2, H_2 و COS و گوگرد می‌شود که به شرح زیر می‌باشند:



هیدروژن و منواکسید کربن تولیدی در کوره واکنش حاوی گوگرد

انتخاب آرایش‌های مختلف فرایند تحت تأثیر عواملی چون غلظت H₂S در خوراک گاز اسیدی، دبی گاز اسیدی، دوام ترکیبات موجود در گاز اسیدی، تجربیات طراحان و مسأله اقتصادی می‌باشد [۱].

۳- نقش کوره واکنش و مبدل بازیافت حرارت

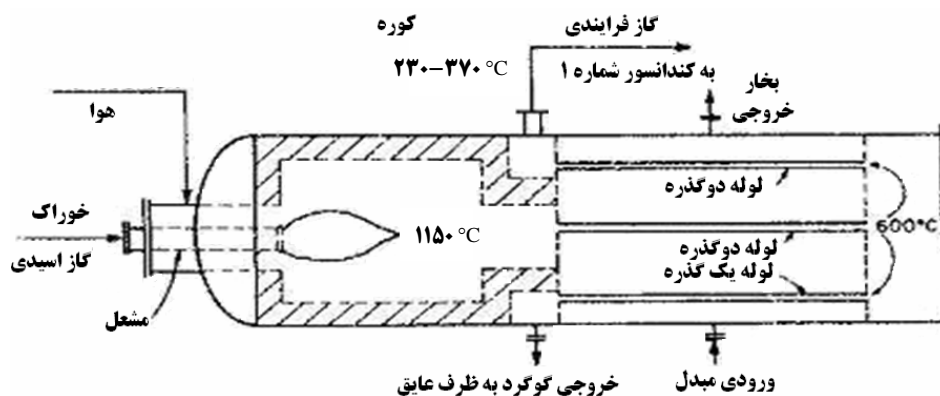
کوره واکنش و مبدل بازیافت حرارت وظایف زیر را بر عهده دارند:

- سوزاندن ۱/۳ از سولفید هیدروژن با هوا و تبدیل آن به دی اکسید گوگرد $H_2S + 3/2 O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$
- تولید عنصر گوگرد به طور مستقیم.
- تبدیل دیگر اجزاء موجود در خوراک گاز اسیدی که طی واکنش‌های جانبی منجر به تشکیل محصولاتی همچون منوکسید کربن، سولفید کربنیل و دی سولفید کربن می‌گردد.
- سرد کردن جریان گاز خروجی تا رسیدن به دمایی مناسب جهت وارد شدن به عنوان خوراک به راکتور اول توسط مبدل بازیافت حرارت.
- بازیافت انرژی حاصل از خنک شدن گاز خروجی در مبدل بازیافت حرارت جهت تولید بخار با فشار بالا (۳۴۵۰-۱۰۳۰ kpa)

1. Paskal
2. hyne

است که این ترکیبات عمدتاً از طریق سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن تشکیل می‌شود. اصولاً تولید منوکسید کربن مستقیماً از تجزیه دی اکسید کربن حاصل می‌شود که به همراه آن اکسیژن نیز تولید می‌شود. کل واکنش‌های جانبی ممکن که منجر به تولید و مصرف هیدروژن و منوکسید کربن می‌شود در جدول (۳) ارائه شده است [۱].

نیستند و اغلب در محاسبات به عنوان عناصر غیرمهم به حساب می‌آیند هرچند آنها ۱۰ تا ۲۰ درصد هیدروژن و کربن ورودی می‌باشند. حتی وجود آنها مقدار هوای مورد نیاز، دمای آدیاباتیک و موازنه جرم و انرژی را تحت تأثیر قرار می‌دهند. مقدار زیاد منوکسید کربن و هیدروژن در خروجی مبدل بازیافت حرارتی نشان‌دهنده این



شکل ۶- نمای کلی کوره [۱]

جدول ۲- واکنش‌های اصلی که کوره کلاوس انجام می‌شود [۴]

واکنش‌های مصرف	واکنش‌های تشکیل
$COS + H_2O \longrightarrow H_2S + CO_2$	$2CH_4 + 3SO_2 \longrightarrow 2COS + \frac{1}{2}S_2 + 4H_2O$
$2COS + SO_2 \longrightarrow \frac{3}{2}S_2 + 2CO_2$	$2CO_2 + 2S_4 \longrightarrow 2COS + SO_2$
$COS + CO + SO_2 \longrightarrow S_2 + 2CO_2$	$CS_2 + CO_2 \longrightarrow 2COS$
$COS + H_2 \longrightarrow CO + H_2S$	$2S_1 + 2CO_2 \longrightarrow COS + CO + SO_2$
$COS + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow CO_2 + SO_2$	$CO + S_1 \longrightarrow COS$
$COS \longrightarrow CO + \frac{1}{2}S_2$	$CH_4 + SO_2 \longrightarrow COS + H_2O + H_2$
	$CS_2 + H_2O \longrightarrow COS + H_2S$

جدول ۳- واکنش‌های جانبی تشکیل و مصرف H_2 و CO [۴]

واکنش‌های مصرف	واکنش‌های تشکیل
$CS_2 + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 2H_2S$	$C + 2S_1 \longrightarrow CS_2$
$CS_2 + 2H_2O \longrightarrow 2SO_2 + CH_4$	$CH_4 + 2H_2S \longrightarrow CS_2 + 4H_2$
$CS_2 + SO_2 \longrightarrow CO_2 + \frac{3}{2}S_2$	$CH_3 + 4S_1 \longrightarrow C_2 + 2H_2S$
$CS_2 + CO_2 \longrightarrow 2CO + S_2$	$CH_4 + 2S_2 \longrightarrow CS_2 + 2H_2S$
	$CO_2 + 3S_1 \longrightarrow CS_2 + SO_2$
	$C_2H_6 + \frac{7}{2}S_2 \longrightarrow 2CS_2 + 3H_2S$
	$C_3H_8 + 5S_2 \longrightarrow 3CS_2 + 4H_2S$

با توجه به محاسبات انجام شده توسط گروه تحقیقاتی وسترن^۱، ۸٪ گوگرد ورودی به کوره در دی سولفید کربن و ۴/۵ درصد از آن در سولفید کربنیل موجود در خروجی مبدل بازیافت حرارتی مشاهده می‌شود. اطلاعات به دست آمده نشان می‌دهد که تولید سولفید کربنیل از طریق واکنش بین منوکسید کربن و گوگرد می‌باشد و تولید دی سولفید کربن معمولاً به حضور هیدروکربن‌ها در گاز اسیدی وابسته است و از واکنش بین هیدروکربن‌های اشباع شده و عنصر گوگرد تولید می‌شود [۴]. جدول (۴) کل واکنش‌های جانبی ممکن که منجر به تشکیل و مصرف سولفید کربنیل می‌شود را نشان می‌دهد و جدول (۵) کل واکنش‌های جانبی ممکن که موجب تولید یا مصرف دی سولفید کربن می‌شود را ارائه می‌کند [۱].

۶- روابط تجربی وسترن

به وسیله اندازه‌گیری‌های انجام شده در واحدهای عملیاتی بازیافت گوگرد، یک سری روابط تجربی حاصل شده که از طریق این روابط مقادیر عنصر گوگرد، هیدروژن، منواکسید کربن، سولفید کربنیل و دی سولفید کربن که تمامی آنها از محدودیت‌های سینتیکی کوره واکنش کلاوس هستند، به دست می‌آید [۴]. همچنین در تعیین این روابط هر دو نوع آرایش با جریان جانبی و فاقد جریان جانبی با خوراک گاز اسیدی حاوی ۸ تا ۹۸ درصد سولفید هیدروژن به همراه ۰/۱ تا ۵ درصد هیدروکربن و مقدار گوگرد تولیدی از ۱۴ تا ۱۷۹۹ تن در روز در نظر گرفته شده است [۱]. روابط تجربی ارائه شده توسط سیمز و پاسکال که به نام روابط تجربی وسترن می‌باشد به شرح جدول (۶) می‌باشد.

جدول ۴- واکنش‌های جانبی تشکیل و مصرف COS [۴]

واکنش‌های مصرف	واکنش‌های تشکیل
$\text{COS} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$	$2\text{CH}_4 + 3\text{SO}_2 \longrightarrow 2\text{COS} + \frac{1}{2}\text{S}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
$2\text{COS} + \text{SO}_2 \longrightarrow \frac{3}{2}\text{S}_2 + 2\text{CO}_2$	$2\text{CO}_2 + 2\text{S}_4 \longrightarrow 2\text{COS} + \text{SO}_2$
$\text{COS} + \text{CO} + \text{SO}_2 \longrightarrow \text{S}_2 + 2\text{CO}_2$	$\text{CS}_2 + \text{CO}_2 \longrightarrow 2\text{COS}$
$\text{COS} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{S}$	$2\text{S}_1 + 2\text{CO}_2 \longrightarrow \text{COS} + \text{CO} + \text{SO}_2$
$\text{COS} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{SO}_2$	$\text{CO} + \text{S}_1 \longrightarrow \text{COS}$
$\text{COS} \longrightarrow \text{CO} + \frac{1}{2}\text{S}_2$	$\text{CH}_4 + \text{SO}_2 \longrightarrow \text{COS} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$
	$\text{CS}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{COS} + \text{H}_2\text{S}$

جدول ۵- واکنش‌های جانبی تشکیل و مصرف CS_2

واکنش‌های مصرف	واکنش‌های تشکیل
$\text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$	$\text{C} + 2\text{S}_1 \longrightarrow \text{CS}_2$
$\text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{SO}_2 + \text{CH}_4$	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{CS}_2 + 4\text{H}_2$
$\text{CS}_2 + \text{SO}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \frac{3}{2}\text{S}_2$	$\text{CH}_3 + 4\text{S}_1 \longrightarrow \text{C}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$
$\text{CS}_2 + \text{CO}_2 \longrightarrow 2\text{CO} + \text{S}_2$	$\text{CH}_4 + 2\text{S}_2 \longrightarrow \text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$
	$\text{CO}_2 + 3\text{S}_1 \longrightarrow \text{CS}_2 + \text{SO}_2$
	$\text{C}_2\text{H}_6 + \frac{7}{2}\text{S}_2 \longrightarrow 2\text{CS}_2 + 3\text{H}_2\text{S}$
	$\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{S}_2 \longrightarrow 3\text{CS}_2 + 4\text{H}_2\text{S}$

1. Western

جدول ۶- روابط تجربی وسترن

فرمول محاسبه روابط	روابط تجربی وسترن	
$0.002 A^{0.0345} \exp(4.53A^1)$	جزئی از کربن ورودی به کوره است که تشکیل منوکسید کربن می‌دهد.	R(CO)
$0.056 \pm (0.024)$	جزئی از سولفید هیدروژن ورودی به کوره است که تشکیل هیدروژن و گوگرد را می‌دهد.	R(H ₂)
به ازای $0 \leq A \leq 0.086$ $0.01 \text{ tangent}(100A)$ به ازای $A > 0.86$ 0.143	جزئی از کربن ورودی به کوره است که تشکیل سولفید کربنیل را می‌دهد.	R(COS)
$2.6 A^{0.971} \exp(-0.965 A)$	جزئی از هیدروکربن ورودی به کوره می‌باشد که تشکیل دی سولفید کربن می‌دهد.	R(CS ₂)
$1.58 A^{1.099} \exp(-0.73A)$	جزئی از سولفید هیدروژن ورودی خوراک است که تشکیل گوگرد می‌دهد.	R(S)

طراحان در تلاش می‌باشند تا محاسبات ترمودینامیکی تعادلی را پیش برده و به وسیله آن مقدار ترکیبات خروجی و دمای خروجی کوره را تعیین نمایند. لازم به ذکر است که کوره واکنش کلاوس به تعادل نمی‌رسد و اندازه‌گیری‌های انجام شده نشان می‌دهد که انحراف از حالت تعادل در کوره افزایش می‌یابد. زمانی که میزان سولفید هیدروژن در خوراک کم است روش ارجح برای پیش‌بینی استفاده از محدودیت‌های سینتیکی است. برای میزان بالای سولفید هیدروژن در خوراک نیز استفاده از روش تعادلی ارجحیت دارد. طراحان این واحد به علت نداشتن اطلاعات کافی مجبور هستند که از تجربیات مختلف و یا قوانین سرانگشتی جهت تعیین نتایج خروجی کوره واکنش استفاده نمایند [۱]. در مورد فرایند کلاوس می‌توان توسط نرم‌افزار شبیه‌سازی Sulsim، توزیع محصولات و میزان تبدیل گوگرد و دمای آدیاباتیک شعله را به راحتی به دست آورد [۴].

۸- انتخاب واکنش‌های کوره

به دلیل نداشتن اطلاعات کافی در خصوص سینتیک و ثابت تعادل واکنش‌های انجام شده در داخل کوره مدلسازی، با استفاده از روابط تجربی انجام گردیده است. در این پروژه تنها هفت واکنش که از مهمترین واکنش‌هایی هستند که درون کوره صورت می‌گیرند جهت مدلسازی انتخاب شده است [۴]. این واکنش‌ها عبارتند از:

۷- بررسی سوابق مطالعات انجام شده در مورد کوره واکنش

ون^۲ و همکارانش در سال ۱۹۸۷ بر روی پیش‌بینی تجربی مواد CO, COS, CS₂ و H₂ از طریق انجام محاسبات تعادلی مینیمم انرژی آزاد کار کردند [۴]. بر روی واکنش تجزیه سولفید هیدروژن به هیدروژن و گوگرد^۳ که یکی از واکنش‌هایی است که در کوره اتفاق می‌افتد توسط شخصی به نام دلینگ^۴ در سال ۱۹۹۰ از دانشگاه کالگری کانادا مطالعه شد و سینتیک این واکنش مشخص گردید و نشان داد که این واکنش خیلی سریع اتفاق می‌افتد و در دماهای پایین واکنش رفت^۵ و در دماهای بالا واکنش برگشت پیش می‌رود. سینتیک به دست آمده برای واکنش رفت، واکنش تجزیه سولفید هیدروژن درجه یک (در حالت کلی درجه ۲) و برای واکنش برگشت (تولید سولفید هیدروژن) درجه یک می‌باشد [۷]. سینتیک واکنش تشکیل سولفید کربنیل نیز از طریق ترکیب منوکسید کربن و سولفید هیدروژن مشخص شده است [۳].

۱. درصد مولی سولفید هیدروژن در خوراک گاز اسیدی که بر مبنای خشک محاسبه می‌شود.

2. Wen

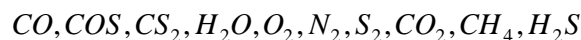
3. $H_2S \longleftrightarrow H_2 + S_2$

4. Dowling

5. Forward

ه) مدلسازی کوره واکنش کلاوس براساس روش تجربی انجام شده است.

و) هیچ واکنشی در داخل مبدل بازیافت حرارت انجام نمی‌گیرد. با توجه به فرضیات فوق و با استفاده از روابط تجربی موجود، موازنه‌های جرم و انرژی با توجه به ۷ واکنش در نظر گرفته شده نوشته می‌شود تا از طریق آنها غلظت مواد اصلی مانند:



را در جریان خروجی کوره و دمای کوره تعیین گردد.

به عنوان مثال، رابطه موازنه جرم برای ترکیب I به صورت زیر می‌باشد:

(میزان مصرف I) + (میزان تولید I) - (شدت مولی خروجی I) = شدت مولی ورودی I

در خصوص موازنه انرژی در ابتدا انرژی ورودی به کوره که توسط گاز اسیدی و هوای ورودی به کوره تأمین می‌شود محاسبه می‌گردد. در گاز اسیدی ورودی ترکیبات سولفید هیدروژن، دی اکسید کربن، متان و آب وجود دارد و محتویات هوای ورودی را نیتروژن و اکسیژن در نظر گرفته می‌شود.

$$\text{انرژی ورودی} = \sum_{\text{feed gas}} (H_i \times n_i) + \sum_{\text{Air}} (H_j \times n_j) \quad (14)$$

از طرفی ΔH بر اساس رابطه زیر به دست می‌آید:

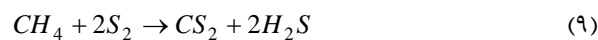
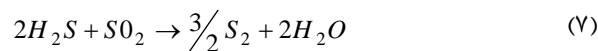
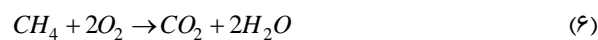
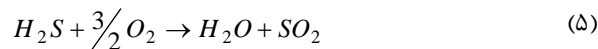
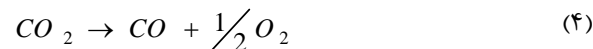
$$\Delta H_i = \int_{T_{15}^{\circ}C}^{T_1} c_{p,i} dT \quad (15) \quad (T_1 = \text{دمای خوراک ورودی})$$

$$\Delta H_{\text{air}} = \int_{T_{15}^{\circ}C}^{T_2} c_{p,j} dT \quad (16) \quad (T_2 = \text{دمای هوای ورودی})$$

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (17)$$

Cp مربوط به ترکیبات موجود در خوراک ورودی و هوای ورودی از طریق جداول مربوط به ظرفیت گرمای ویژه به دست می‌آید.

سپس انرژی محصولات خروجی را به دست می‌آوریم که در رابطه



۹- واکنش‌ها در مبدل بازیافت حرارت^۱

نتایج محاسبات صورت گرفته بر روی کوره واکنش و مبدل بازیافت حرارت نشان می‌دهد که داده‌های واحد در قبل و بعد از مبدل بازیافت حرارتی تطابق ندارد. بنابراین، واکنش‌ها در داخل مبدل بازیافت حرارت ادامه پیدا می‌کند. از جمله این واکنش‌ها که تاکنون به دست آمده است عبارتند از:



۱۰- مدلسازی

داده‌های ورودی در این پروژه براساس ترکیبات موجود در گاز اسیدی پالایشگاه نفت تهران بوده که ترکیب درصد سولفید هیدروژن آن بالا می‌باشد.

فرضیات این مطالعه عبارتند از:

الف) کوره واکنش کلاوس در این پروژه براساس آرایش فاقد جریان جانبی عمل می‌کند.

ب) کوره واکنش تحت شرایط آدیاباتیک در نظر گرفته شده است.

ج) کوره واکنش کلاوس در این پروژه براساس هفت واکنش مذکور که از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشند، انجام می‌شود.

د) کوره واکنش به صورت یک راکتور Mixed عمل می‌کند.

1- waste heat exchanger

واکنش‌ها می‌باشد.

سپس براساس رابطه موازنه انرژی به صورت زیر:

$$\text{کل انرژی محصولات} - \text{کل انرژی ورودی} = \sum_i (\Delta H_{rxn} \times f_i \times \text{conversion}_i)$$

و رابطه موازنه جرم تمامی ترکیبات خروجی کوره، شدت مولی ترکیبات خروجی کوره و دمای کوره محاسبه می‌گردد.

۱۱- نتایج حاصل از مدلسازی

هدف اصلی پروژه، بر این اساس است که شبیه‌سازی و مدلسازی به گونه‌ای انجام گیرد که بتوان از آنها به طور تقریب به جای نرم‌افزار Sulsim که هزینه تهیه آن بالا می‌باشد، استفاده کرد. در این پروژه ابتدا شبیه‌سازی کوره واکنش توسط نرم‌افزار تخصصی Sulsim انجام گرفته و نتایج خروجی آن به عنوان مبنا در نظر گرفته شده است و پس از انجام مدلسازی، نتایج حاصل با داده‌های مذکور مقایسه می‌شود. نتایج حاصل از این مقایسات در قالب چندین نمودار به تفکیک ترکیبات در خروجی کوره واکنش و برحسب ترکیب درصد سولفید هیدروژن در خوراک ورودی بر مبنای خشک ارائه می‌گردد.

مربوط به آنتالپی مواد خروجی از کوره، دمای جریان خروجی که با دمای داخل کوره (t) برابر است، مجهول می‌باشد.

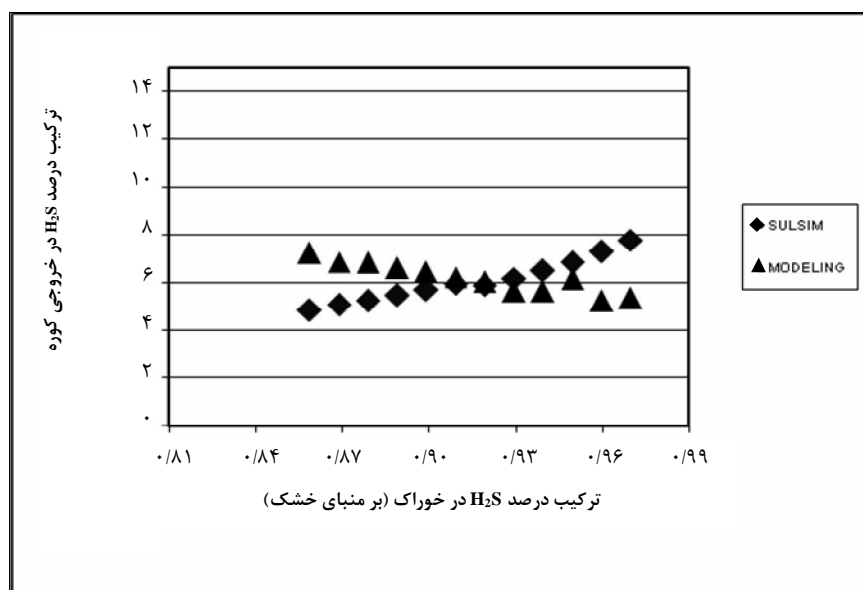
محصولات حاصل از واکنش‌های در نظر گرفته شده در کوره که پیش از این به آنها اشاره شد عبارتند از: CO_2 , CO , CH_4 , H_2S , H_2O , CS_2 , COS , SO_2 , S_2 , H_2 , O_2 , N_2 . انرژی محصولات واکنش نیز به طریق زیر محاسبه می‌گردد:

$$\text{انرژی محصولات واکنش} = \sum_{\text{product}} (\Delta H_j \times F_{oj}) \quad (18)$$

آنتالپی واکنش‌ها نیز از طریق رابطه زیر محاسبه می‌گردد.

$$\Delta H_{rxn} = \sum (v_{ij} H_j) \quad (i=1,2,3, \dots, 000) \quad (19)$$

- H_i آنتالپی تشکیل هر یک از ترکیبات می‌باشد که از جداول مرجع به راحتی می‌توان پیدا کرد.
- v_j ضرایب استوکیومتری مربوط به محصولات در هر یک از واکنش‌ها می‌باشد.
- v_i ضرایب استوکیومتری مربوط به مواد اولیه در هر یک از



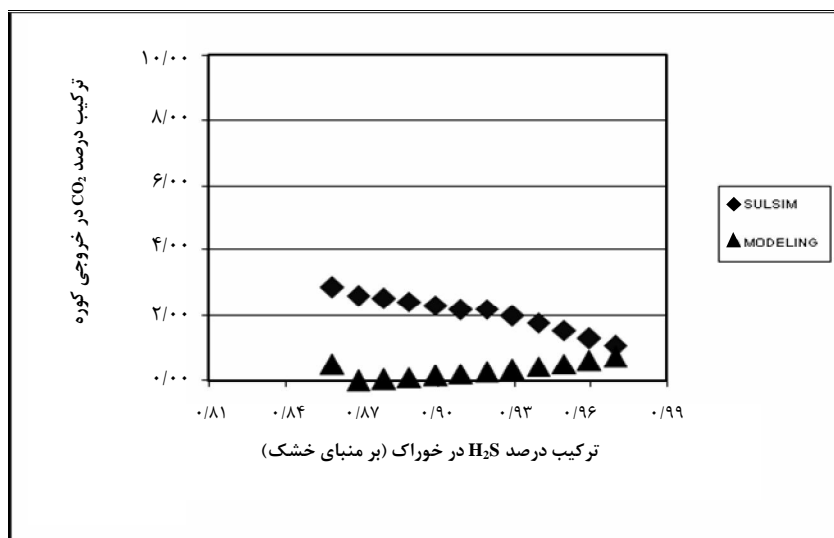
شکل ۷- ترکیب درصد H_2S در خروجی کوره

خوراک با افزایش سولفید هیدروژن در خوراک کاهش می‌یابد، میزان دی اکسید کربن نیز به دلیل رابطه‌ای که با هیدروکربن موجود در خوراک دارد نیز کاهش خواهد یافت.

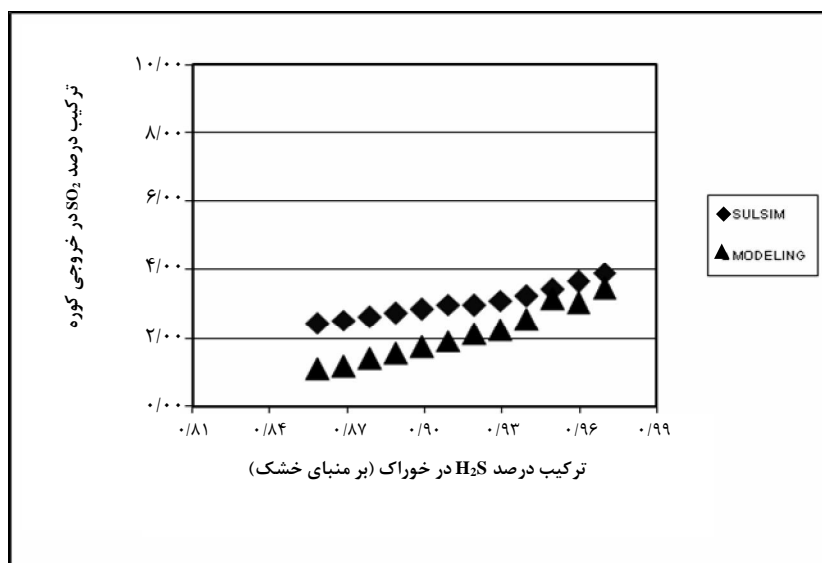
در شکل (۹) می‌توان تغییرات ترکیب درصد دی اکسید گوگرد را مشاهده کرد که نتایج به دست آمده از طریق شبیه‌سازی و مدلسازی با اختلاف کمی روند صعودی دارد، بدین معنی که با افزایش سولفید هیدروژن در خوراک میزان دی اکسید گوگرد افزایش می‌یابد.

در شکل (۷) می‌توان تغییرات ترکیب درصد سولفید هیدروژن را در جریان خروجی کوره مشاهده کرد. میزان سولفید هیدروژن باقیمانده در جریان خروجی کوره که از طریق شبیه‌سازی با نرم‌افزار Sulsim به دست آمده است، با افزایش ترکیب درصد H_2S در خوراک افزایش می‌یابد، اما نتایج ترکیب درصد سولفید هیدروژن در مدلسازی روند نزولی دارد.

در شکل (۸) میزان ترکیب درصد دی اکسید کربن در جریان خروجی کوره مقایسه شده است. با توجه به اینکه هیدروکربن موجود در



شکل ۸- ترکیب درصد CO_2 در خروجی کوره

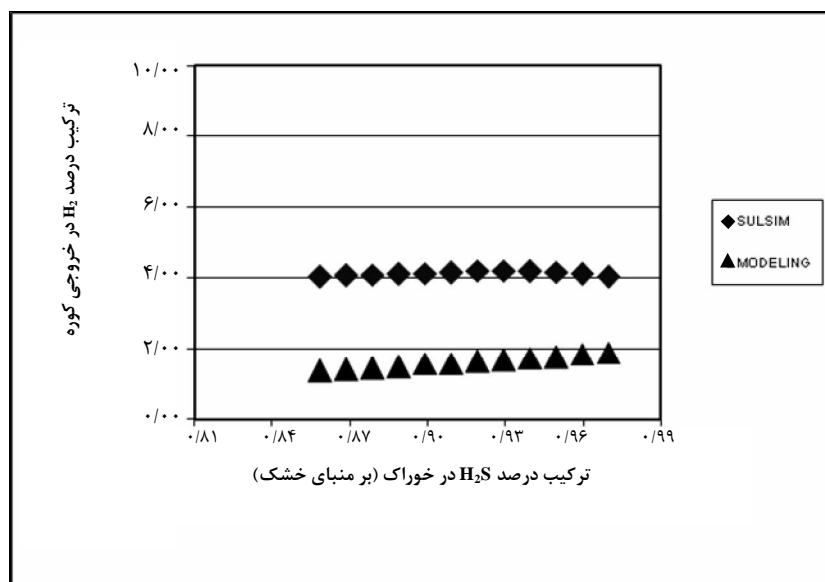


شکل ۹- ترکیب درصد SO_2 در خروجی کوره

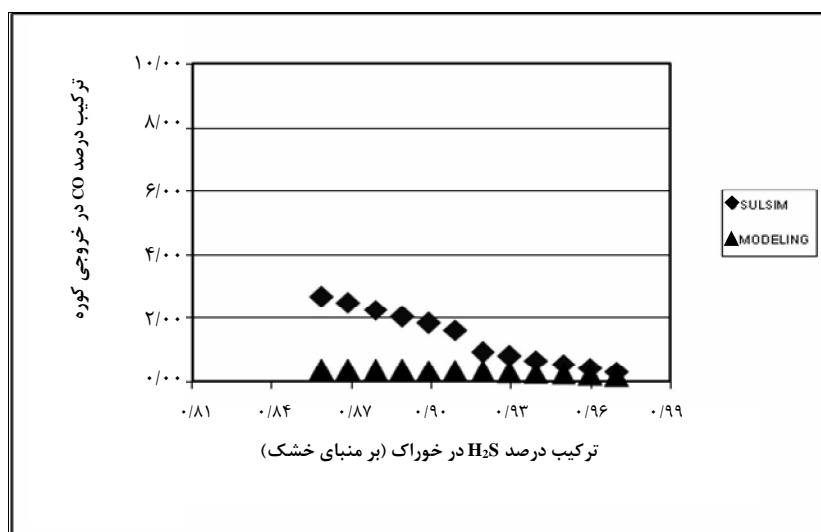
همانطور که در شکل (۱۰) مشاهده می‌شود، میزان هیدروژن که از طریق تجزیه سولفید هیدروژن به دست می‌آید، با افزایش سولفید هیدروژن در خوراک افزایش می‌یابد [۴].

در شکل (۱۱) تغییرات منوکسید کربن مشاهده می‌گردد که نتایج حاصل از مدلسازی با نتایج حاصل از شبیه‌سازی Sulsim اختلاف چندانی ندارد.

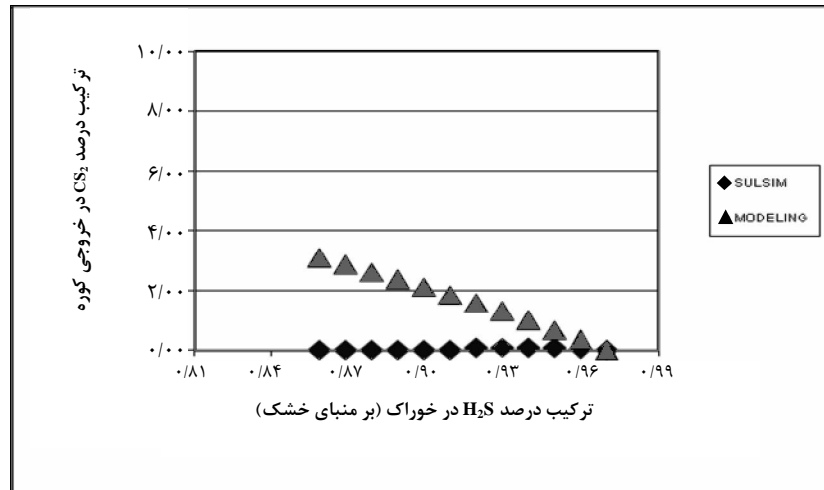
همانطور که در شکل (۱۲) مشاهده می‌شود، مقدار ترکیب دی سولفید کربن در خروجی کوره ناشی از شبیه‌سازی Sulsim صفر است، در حالی که در نتایج حاصل از مدلسازی بیشتر از مقدار ارائه شده در Sulsim می‌باشند.



شکل ۱۰- ترکیب درصد H₂ در خروجی کوره



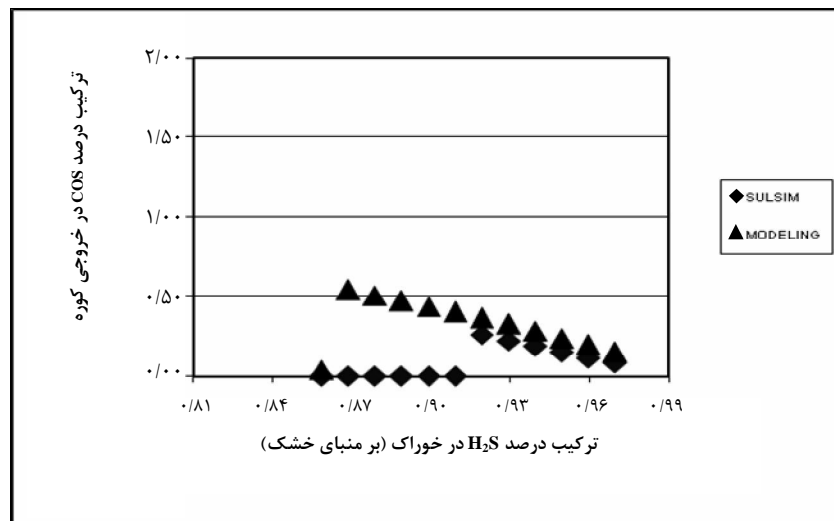
شکل ۱۱- ترکیب درصد CO در خروجی کوره



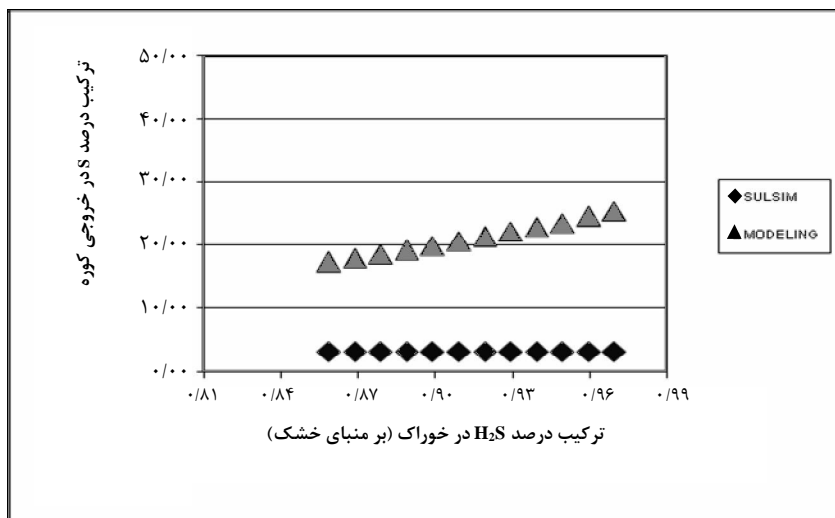
شکل ۱۲- ترکیب درصد CS_2 در خروجی کوره

است، اختلاف زیادی با نتایج حاصل از شبیه‌سازی Sulsim دارد. بنابراین میزان گوگرد در جریان خروجی کوره باید تصحیح گردد. همانطور که در شکل (۱۵) مشاهده می‌شود دمای کوره به دست آمده از طریق مدلسازی به نتایج حاصل از شبیه‌سازی با نرم‌افزار Sulsim نزدیک می‌باشد.

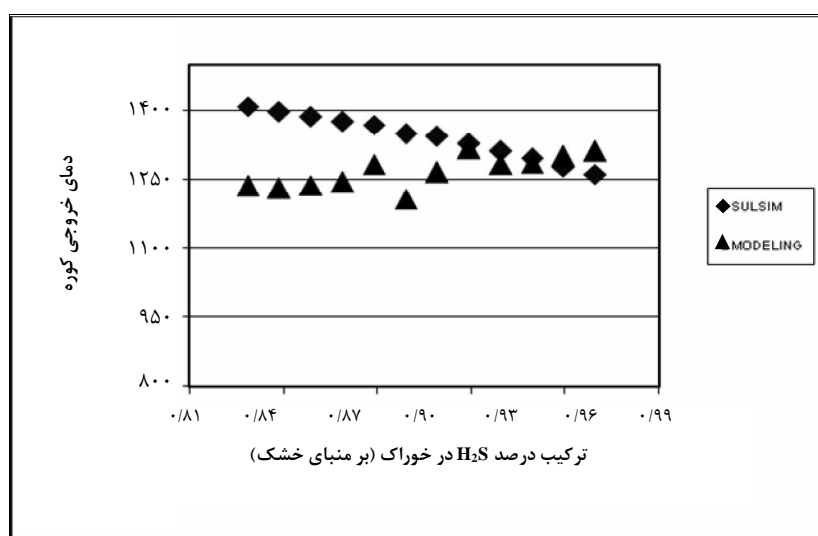
همانطور که در شکل (۱۳) مشاهده می‌شود، نتایج حاصل از شبیه‌سازی با نرم‌افزار sulsim و مدلسازی مربوط به میزان ترکیب سولفید کربنیل در جریان خروجی کوره اختلاف کمی با هم دارند. شکل (۱۴) تغییرات ترکیب درصد گوگرد را نشان می‌دهد. میزان گوگرد در خروجی کوره که از طریق مدلسازی تجربی به دست آمده



شکل ۱۳- ترکیب درصد COS در خروجی کوره



شکل ۱۴- ترکیب درصد گوگرد در خروجی کوره



شکل ۱۵- تغییرات دمای کوره

حاصل از شبیه‌سازی توسط نرم‌افزار Sulsim نزدیک می‌باشد و این موضوع بیانگر این امر است که می‌توان از مدل‌سازی به طور تقریبی به جای نرم‌افزار Sulsim استفاده نمود و جهت بهبود نتایج مدل‌سازی بهتر است موارد ذیل در پروژه‌ها آتی نظر گرفته شود.

۱۲- بحث و نتیجه گیری

نتایج حاصل از مدل‌سازی و شبیه‌سازی با نرم‌افزار sulsim با ترکیب درصد خوراک ورودی پالایشگاه تهران به صورت جدول (۷) می‌باشد. همانطور که در جدول (۷) مشاهده می‌شود، نتایج غلظت ترکیبات خروجی کوره که از طریق مدل‌سازی به دست آمده است به نتایج

جدول ۷- مقایسه نتایج حاصل از شبیه‌سازی Sulsim و نتایج مدلسازی

میزان ترکیبات خروجی کوره واکنش از طریق شبیه‌سازی با نرم‌افزار sulsim	میزان ترکیبات خروجی کوره واکنش از طریق مدلسازی	ترکیبات
۷۳/۴۶	۸۱/۳۲	N ₂
۶/۳	۷/۰۵	H ₂ S
۰	۰	CH ₄
۳۲/۲۵	۱۳/۷۲	H ₂ O
۱/۴۳	۰/۶۷	CO ₂
۰/۵۱	۰/۳۱	CO
۰	۰/۳۱	Oxygen
۳/۱۵	۳/۶	SO ₂
۳/۸۲	۲/۲۵	H ₂
۰/۰۶۶	۰/۸۴۶	CS ₂
۰/۱۳۸	۰/۳۰۶	COS
-	-	S ₆
-	-	S ₈
-	۳۰/۰۲۴	S ₂
۱۵/۲۰۲	-	S vap.as Sx
۱۲۹۳/۸	۱۲۸۵	دما (°C)

مدلسازی به دست آمده است کمتر از میزان هیدروژن به دست آمده از طریق شبیه‌سازی با Sulsim است، بنابراین در مدلسازی باید واکنش دیگری که در کوره صورت می‌گیرد و در آن هیدروژن مصرف شود، مانند $H_2 + \frac{1}{2}S_2 \rightarrow H_2S$ به واکنش‌های در نظر گرفته شده در این مطالعه اضافه شود که می‌تواند در مطالعات تکمیلی، صحت آن بررسی شود. به دلیل اختلاف نتایج حاصل از مدلسازی و شبیه‌سازی در مورد منوکسید کربن و دی‌سولفید کربن می‌توان نتیجه گرفت که واکنش تولید ترکیب منوکسید کربن مانند $COS \rightarrow CO + \frac{1}{2}S_2$ و واکنش دیگری از کوره که در آن ترکیب دی‌سولفید کربن مصرف می‌شود، باید داخل کوره واکنش کلاوس در نظر گرفته شود.

با اضافه کردن واکنش تولید سولفید هیدروژن به شکل واکنش ترکیب هیدروژن و گوگرد جهت تولید سولفید هیدروژن $(H_2 + \frac{1}{2}S_2 \rightarrow H_2S)$ به واکنش‌های در نظر گرفته شده در کوره واکنش کلاوس، نتایج بهتری به دست آورد. به دلیل اختلاف نتایج حاصل از شبیه‌سازی با نرم‌افزار Sulsim و مدلسازی در مورد ترکیب درصد دی‌اکسید کربن در خروجی کوره می‌توان نتیجه گرفت که باید علاوه بر واکنش‌های در نظر گرفته شده در کوره واکنش در این مطالعه از واکنش دیگری از واکنش‌های کوره کلاوس که در ابتدای مقاله به آنها اشاره شد، جهت تولید ترکیب دی‌اکسید کربن استفاده گردد. با توجه به اینکه میزان هیدروژن در جریان خروجی کوره که از طریق

۱۳- فهرست علائم

- University of Calgary Calgary Alberta.
- [5] Kunal karan and Leo A.Behie. "CS2 Formation in The claus reaction furnace, A Kinetic Study of Methane sulfur and Methane-hydrogen sulfide Reaction" Ind. Eng. chem. Res, 43, 3304 -3313, (2004).
- [6] Peter D.clark, Norman I.Dowling, M huany William, Y.Svrcek and Wayne D.monnerly, "Mechanism of co and cos formation in claus Furnace", Ind. Eng. chem. Res, 40, 497, 508, (2001).
- [7] W.D Monnerly K.A How boldt, W.Y.Svrcek "New experimental data and kinetic rate expression For H2S pyrolysis and re-association" chemical engineering science journal 55, 957-966, (2000).
- [8] Kunal karan, Anil k.Mehrotra, Leo A.Behie "A high temperature experimental and Modeling study of homogeneous gas phase cos reactions applied to claus Plants" chemical engineering science 4, 2999-3006, (1999)
- [۹] جهانبخش فرجی، فرشاد نورائی فتح...ا.فرهادی "مدلسازی کوره واکنش در فرایند بازیافت گوگرد (فرایند Modified Claus)" پنجمین کنگره ملی و چهارمین کنگره بین المللی مهندسی شیمی ایران (۸-۵ اردیبهشت ۷۹ شیراز- ایران)
- [10] W.D Monnerly K.A How boldt, A.Pollock, W.Y.Svrcek "New experimental data and kinetic rate expression For the claus reaction" chemical engineering science journal 55, 5141-5148., (2000)
- [11] Aspen, Thermodynamic data.
- [12] David M.Himmelblau "Basic Principles And calculations in chemical engineering" 6 th edition.
- [13] J.M.Smith, H.C.Van ness M.M.abbott "Introduction to chemical Engineering thermodynamics" 6th edition Mc.Grow, Hill Chemical Engineering Series.
- [14] Chase, M.W., C.A.Davies J.R.Downey D.J.Frurip, R.A. McDonald and A.N. Syverud "JANAF Thermodynamics chemical Tables" American chemical Society and the American Institute of physics for the notional Bureau of Standards Washington DC (1985).
- [15] Kilian.N & G.Wozny, "Optimize your search for sulfur recovery Technology"; hydrocarbon processing; golf polishing company, USA, 45-49, (2003).
- R(CO) جزئی از کربن ورودی به کوره است که منوکسید کربن می‌دهد.
- R(H2) جزئی از سولفید هیدروژن ورودی به کوره است که هیدروژن و گوگرد را می‌دهد.
- R(COS) جزئی از کربن ورودی به کوره است که سولفید کربنیل را می‌دهد.
- R(CS2) جزئی از هیدروکربن ورودی به کوره می‌باشد که دی سولفید کربن می‌دهد
- R(S) جزئی از سولفید هیدروژن ورودی خوراک است که گوگرد می‌دهد
- fi(M) شدت مولی ترکیب M در جریان ورودی کوره
- Fo(M) شدت مولی ترکیب M در جریان خروجی کوره
- Hrxn آنتالپی واکنش
- Hi آنتالپی تشکیل ترکیبات ورودی
- Hj آنتالپی تشکیل ترکیبات خروجی
- x شدت مولی سولفید هیدروژن مصرفی در واکنش تعادلی
- Kp ثابت تعادلی
- π فشار کل کوره واکنش
- Vi ضریب استیوکیومتری مواد اولیه واکنش
- Vj ضریب استیوکیومتری محصولات واکنش
- Cpi ظرفیت گرمایی ویژه ترکیب i

مراجع

- [1] Paskal G.Harold, "Reaction furnace chemistry and Operational models" Western research; Calgary Alberta, Sulfur experts.
- [2] "GPSA (gas processing suppliers association)", Sulfur recovery' Engineering data book, Ch 22, GPSA. Tulsa, ok (1987)
- [3] Kunal karan, Anil k.Mehrotra, Leo A.Behie "Cos-Forming Reaction between co and sulfur: A High Temperature Intrinsic kinetics study". Ind. Eng. Chem. Res 1998 v3 7, p 4609-4616
- [4] Wayne D.Monnerly, William Y.Svrcek and Leo A.Behie, "Modeling the Modified claus process reaction furnace and the implications on plant design and recovery". The Canadian journal of chemical engineering, v.71, October. 1993, department of chemical and petroleum engineering